

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-183207

(43)Date of publication of application : 14.07.1998

(51)Int.Cl.

B22F 9/30

(21)Application number : 08-355318

(71)Applicant : TOMOE SEISAKUSHO:KK
OSAKA CITY

(22)Date of filing : 19.12.1996

(72)Inventor : NAGASAWA HIROSHI
NAKAMOTO MASAMI

(54) ULTRAFINE GRAIN AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain ultrafine grains excellent in dispersion stability by allowing the grains to have a structure in which the center part is composed of metallic components derived from a metallic organic compound and the outer surface surrounded by the metallic organic compound and specifying the average grain size.

SOLUTION: A metallic organic compound (such as silver stearate, copper oleate, nickel paratoluate or the like) is heated at the decomposition starting temp. of the metallic organic compound to less than the complete decomposition temp. in an inert atmosphere of nitrogen or the like in which air is isolated. At the time of the heating, various alcohol may be added to the metallic organic compound. Ultrafine grains with 1 to 100nm average grain size in which the center part is composed of metallic components originated from the metallic organic compound and the outer surface is surrounded by the metallic organic compound can be obtd. This ultrafine grains have a structure different from the conventional one and can widely be used for electronic materials, magnetic materials, catalytic materials or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3205793

[Date of registration] 06.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-183207

(43)公開日 平成10年(1998)7月14日

(51)Int.Cl.⁵

B 22 F 9/30

識別記号

F I

B 22 F 9/30

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平8-355318

(22)出願日 平成8年(1996)12月19日

(71)出願人 592001447

株式会社巴製作所

大阪府大阪市港区波除6丁目3番1号

(71)出願人 591030499

大阪市

大阪府大阪市北区中之島1-3-20

(72)発明者 長澤 浩

大阪府枚方市南中振2丁目80-10

(72)発明者 中許 昌美

兵庫県宝塚市仁川高台2丁目5番26号

(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外8名)

(54)【発明の名称】 超微粒子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】分散安定性に優れた超微粒子を工業的規模で製造することを主な目的とする。

【解決手段】1. 金属有機化合物及び当該金属有機化合物に由来する金属成分から主として構成されており、実質的にその中心部が金属成分からなり、その周りが金属有機化合物により取り囲まれている、平均粒径が1~100nmであることを特徴とする超微粒子。

2. 金属有機化合物を、空気を遮断した不活性ガス雰囲気下において、その金属有機化合物の分解開始温度以上、かつ、完全分解温度未満の温度で加熱することを特徴とする超微粒子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属有機化合物及び当該金属有機化合物に由来する金属成分から主として構成されており、実質的にその中心部が金属成分からなり、その周りが金属有機化合物により取り囲まれている、平均粒径が1～100nmであることを特徴とする超微粒子。

【請求項2】金属成分が、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pd、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、V、Cr、Mn、Y、Zr、Nb、Mo、Ca、Sr、Ba、Sb及びBiの少なくとも1種である請求項1記載の超微粒子。

【請求項3】金属成分の含有量が50～90重量%である請求項1又は2に記載の超微粒子。

【請求項4】金属有機化合物を、空気を遮断した不活性ガス雰囲気下において、その金属有機化合物の分解開始温度以上、かつ、完全分解温度未満の温度で加熱することを特徴とする超微粒子の製造方法。

【請求項5】不活性ガスとして窒素、二酸化炭素、アルゴン及びヘリウムの少なくとも1種の気流を用いる請求項4記載の製造方法。

【請求項6】加熱に際し、金属有機化合物にアルコール類を添加する請求項4又は5に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超微粒子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】粒子径が100nm以下の超微粒子は、その特性が一般的の粒子とは大きく異なる。例えば、金(Au)の場合、粒子径が10nm以下になると融点が大きく低下する等の特性が見られる。また、これらの超微粒子は、高い触媒作用をもつなど今後いろいろな分野で新しい可能性を持つ材料である。特に、金属超微粒子は、電子材料用の配線形成材料として、低温焼結ペースト等への応用が考えられている。

【0003】しかしながら、これまでの超微粒子の製造方法では次のような問題点がある。例えば、原料となる金属を真空中、若干のガスの存在下で蒸発させることによって気相中から金属の超微粒子を得る方法が知られている。ところが、この方法では、一般に一度に得られる超微粒子の生成量が少ない。また、金属を蒸発させるために電子ビーム、プラズマ、レーザー、誘導加熱等の装置が必要であり、生産コスト上の問題もあることから、大量生産に適しているとは言い難い。しかも、これらの気相法により得られる超微粒子は、比較的凝集しやすいという物性上の欠点もある。

【0004】上記気相法に対し、液相中から超微粒子を調製する方法も提案されている。例えば、疎水性反応槽内でアンモニア性硝酸銀錯体溶液を還元して銀超微粒子

を製造する方法が知られている。しかしながら、液相法により得られる超微粒子も凝集性が比較的強い。

【0005】また、これらの製法の場合、ほぼ例外なく安定に分散させるために界面活性剤を加えて保護コロイド化する必要があるが、それでも分散安定性という面ではなお改善の余地がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このように、分散安定性に優れた超微粒子を工業的規模で生産する上において、さらに新たな技術が切望されているのが現状である。従って、本発明は、分散安定性に優れた超微粒子を工業的規模で製造することを主な目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の従来技術の問題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、特定の製造方法により得られる超微粒子は、その特異な構成に基づき特有の性質を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、下記の超微粒子及びその製造方法に係るものである。

1. 金属有機化合物及び当該金属有機化合物に由来する金属成分から主として構成されており、実質的にその中心部が金属成分からなり、その周りが金属有機化合物により取り囲まれている、平均粒径が1～100nmであることを特徴とする超微粒子。

【0009】2. 金属有機化合物を、空気を遮断した不活性ガス雰囲気下において、その金属有機化合物の分解開始温度以上、かつ、完全分解温度未満の温度で加熱することを特徴とする超微粒子の製造方法。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明をその実施の形態とともに説明する。

【0011】本発明の超微粒子は、金属有機化合物及び当該金属有機化合物に由来する金属成分から主として構成されており、実質的にその中心部が金属成分からなり、その周りが金属有機化合物により取り囲まれている、平均粒径が1～100nmであることを特徴とする。

【0012】本発明において、金属有機化合物は、有機金属化合物のほか、金属アルコキシド等も包含する。金属有機化合物としては、特に制限されず、またいずれの市販品も使用できる。例えば、ナフテン酸塩、オクチル酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩、パラトルイル酸塩、n-デカン酸塩等の脂肪酸塩、イソプロポキシド、エトキシド等の金属アルコキシド、上記金属のアセチルアセトン錯塩等が挙げられる。これらの中でも、特にオレイン酸塩、パラトルイル酸塩、ステアリン酸塩、n-デカン酸塩、金属エトキシド、金属アセチルアセトネート等が好ましい。脂肪酸塩としては、特に直鎖脂肪酸が好ましく、炭素数は通常6～30程度、より好ましくは

10～18である。

【0013】また、金属有機化合物は、単独で又は2種以上併用することができる。金属有機化合物の金属も特に制限されず、最終製品の用途等に応じて適宜選択することができる。

【0014】金属成分は、上記金属有機化合物に由来するものであれば特に制限されないが、好ましくはCu、Ag、Au、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pd、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、V、Cr、Mn、Y、Zr、Nb、Mo、Ca、Sr、Ba、Sb及びBiの少なくとも1種とする。本発明の金属成分としては、これらの金属単身、これらの金属の混合物、或いはこれらの金属の合金等のあらゆる状態を包含する。

【0015】本発明の超微粒子における金属成分の比率は、最終製品の用途等に応じて適宜設定できるが、通常は50～90重量%程度とすれば良い。例えば、金属コーティング用に用いる場合は通常50～80重量%程度、特に60～80重量%とするのが好ましい。

【0016】本発明の超微粒子は、金属有機化合物及び当該金属有機化合物に由来する金属成分から主として構成されており、実質的にその中心部が金属成分からなり、その周りを金属有機化合物が取り囲んだ状態となっている。ここで、金属有機化合物とそれに由来する金属成分とは、その一部又は全部が化学的に結合した状態で一体化して存在している。この点において、従来のコーティング品と異なる。本発明の超微粒子の構造を模式図(イメージ図)を図1に示す。

【0017】また、実質的に金属成分からなる中心部(金属コア)には、金属有機化合物、それに由来する有機質成分等も含まれる場合があるが、これらも本発明に包含される。同様に、金属コアの周りを取り囲む部分は実質的に金属有機化合物から構成されているが、その他にも金属有機化合物に由来する金属成分、有機質成分等が含まれていても良い。

【0018】超微粒子の平均粒径は、通常1～100nm程度であるが、最終製品の用途等により変更することが可能である。例えば、金属コーティング用に用いる場合は通常1～50nm程度、好ましくは1～10nmとする。

【0019】本発明の超微粒子は、例えば金属有機化合物を、空気を遮断して不活性ガス雰囲気下において、その金属有機化合物の分解開始温度以上、かつ、完全分解温度未満の温度範囲内で加熱することによって製造することができる。

【0020】金属有機化合物としては、特にその種類は制限されず、前記で挙げたものを使用することができる。これらの中でも、特にオレイン酸塩、パラトルイル酸塩、ステアリン酸塩、n-デカン酸塩、金属エトキシド、金属アセチルアセトネート等が好ましい。金属有機

化合物の金属成分については、例えばそれより得られる超微粒子を金属コーティング膜用に用いる場合は、その金属成分が主として金属コーティング膜を形成することになるので、その用途等に応じて適宜選択すれば良い。

【0021】なお、例えば昇華性があったり、急激に分解する等の特性を有する金属有機化合物であっても、昇華性を押さえるために高沸点の溶剤を加える等の工夫により効果的に使用することができる。

【0022】また、本発明方法では、例えば2種以上の金属を含む金属有機化合物を予め混合することによって合金型の超微粒子を調製することも可能である。

【0023】原料としての金属有機化合物の形態は特に制限されず、粉末状、液状等のいずれのものであっても良い。

【0024】加熱温度は、金属有機化合物が完全に分解しない限り特に制限されない。すなわち、その金属有機化合物の分解開始温度以上、かつ、完全分解温度未満の温度範囲内とすれば良い。分解開始温度とは、その金属有機化合物の有機質成分が分解しはじめる温度をいい、また完全分解温度とはその金属有機化合物の有機質成分が完全に分解してしまう温度をいう。本発明では、この温度範囲内において、金属有機化合物の種類等に応じて適宜設定することができる。例えば、分解開始温度が約200°Cであり、完全分解温度が約400°Cである金属有機化合物の場合、200°C～400°Cの温度範囲内に加熱温度を保持すれば良い。なお、保持時間は、加熱温度等に応じて適宜変更することができる。

【0025】加熱雰囲気は、空気を遮断した不活性ガス雰囲気であれば良く、不活性ガスとしては窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム等を使用できる。これらは、気流として用いることが好ましい。

【0026】また、加熱するに際し、金属有機化合物に各種アルコール類を添加することもできる。これにより、加熱温度を低くできる等の効果が得られる。アルコール類としては、少なくとも上記効果が得られる限り特に制限されず、例えばグリセリン、エチレングリコール、ラウリルアルコール等が挙げられる。アルコール類の添加量は、用いるアルコールの種類等に応じて適宜定めることができるが、通常は金属有機化合物100重量部に対して5～20重量部程度、好ましくは10～15重量部とすれば良い。

【0027】さらに、本発明の製造方法では、これらの成分以外にも、本発明の効果を妨げない範囲において、流動パラフィン、各種石油系高沸点溶媒、油脂等の公知の各種添加剤を配合することによって作業性等を改善することができる。

【0028】加熱が終了した後、必要に応じて精製を行う。精製方法は、公知の精製法も適用でき、例えば遠心分離、膜精製、溶媒抽出等により行えば良い。

【0029】

【発明の効果】本発明の製造方法では、特に金属有機化合物を一定雰囲気下で比較的低温で加熱処理することにより、従来とは異なる構造の超微粒子を得ることができる。

【0030】すなわち、本発明の超微粒子は、金属コアの周りを金属有機化合物が取り囲んだ構造になっているため、分散安定性に優れ、溶剤に分散させると可溶化状態となる。例えば、そのままトルエン、ヘキサン、ケロシン等に分散して用いても良く、また公知のペースト化剤に配合してペーストとして用いることもできる。

【0031】このような特徴をもつ本発明の超微粒子は、電子材料（プリント配線、導電性材料等）、磁性材料（磁気記録媒体、電磁波吸収体、電磁波共鳴器等）、触媒材料（高速反応触媒、センサー等）、構造材料（遠赤外材料、複合皮膜形成材等）、セラミックス・金属材料（焼結助剤、コーティング材料等）、医療材料等の各種の用途に幅広く用いることが可能である。

【0032】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明の特徴とすることをより一層明確にする。

【0033】実施例1

金属有機化合物としてステアリン酸銀を用いて超微粒子を調製した。

【0034】まず、公知の方法に従ってステアリン酸銀を調製した。市販のステアリン酸ナトリウムを純水に60℃に加熱溶解した。別に当量の硝酸銀を純水に溶解し、先のステアリン酸ナトリウム水溶液に加えた。析出したステアリン酸銀を吸引沪過器を用い沪別した後、乾燥機を用いて乾燥した。

【0035】このようにして得られたステアリン酸銀100gを秤量し、これを容量500mlのナス型フラスコに投入し窒素気流下（流量100ml/min.）で加熱した。加熱温度は250℃とし、この温度で4時間保持した。加熱に伴って白色のステアリン酸銀は、はじめに溶融し、その後加熱分解して変性し、徐々に変色して最終的には紫色になった。得られた試料を溶媒抽出により精製して粉末を得た。

【0036】この変性した粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒径が約5nmの超微粒子から構成されていた。その結果を図2に示す。さらに、粉末X線回折を行ったところ、金属銀のコアが確認された。その結果を図3に示す。また、熱分析により金属成分の比率を求めたところ、有機基が約25重量%を占めており、元素分析の結果等からステアリン酸基であることが確認できた。

【0037】さらに、この超微粒子からなる粉末をトルエン及びn-ヘキサンに分散させたところ、いずれの場合にも沈殿は認められず、透明な状態となった。すなわち、可溶化状態となっていることが認められた。

【0038】上記可溶状態の超微粒子をポリイミド上に

塗布し、乾燥した後に加熱すると、約220℃で容易に焼結して銀コーティング膜が形成された。

【0039】実施例2

金属有機化合物としてオレイン酸銅を用いて超微粒子を調製した。

【0040】まず、公知の方法に従ってオレイン酸銅を調製した。市販のオレイン酸ナトリウムを純水に60℃に加熱溶解した。別に当量の硝酸銅を純水に溶解し、先のオレイン酸ナトリウム水溶液に加えた。析出した油状のオレイン酸銅を分液ロートを用い分離した。

【0041】このようにして得られたオレイン酸銅100gを秤量し、これを容量500mlのナス型フラスコに投入して窒素気流下（流量100ml/min.）で加熱した。加熱温度は300℃とし、この温度で4時間保持した。加熱に伴って加熱分解して変性し、徐々に変色して最終的に濃緑色になった。得られた試料を溶媒抽出により精製して粉末を得た。

【0042】この変性した粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒径が約10nmの超微粒子から構成されていた。さらに、粉末X線回折を行ったところ、金属銅のコアが確認された。

【0043】この超微粒子からなる粉末をトルエン及びベンゼンに分散させたところ、いずれの場合にも沈殿は認められず、透明な状態となった。すなわち、可溶化状態となっていることが認められた。

【0044】これをガラス基板上に塗布し、窒素雰囲気下加熱すると、約250℃で容易に焼結して銅コーティング膜が形成された。

【0045】実施例3

金属有機化合物としてパラトルイル酸ニッケルを用いて超微粒子を調製した。

【0046】まず、公知の方法に従ってパラトルイル酸ニッケルを調製した。市販のパラトルイル酸と水酸化ナトリウムを純水に入れて60℃に加熱溶解し、パラトルイル酸ナトリウムを得た。別に当量の塩化ニッケルを純水に溶解し、先のパラトルイル酸ナトリウム水溶液に加えた。析出したパラトルイル酸ニッケルを吸引沪過器を用いて沪別した後、乾燥機を用いて乾燥した。

【0047】このようにして得られたパラトルイル酸ニッケル100gを秤量し、これを容量500mlのナス型フラスコに投入しアルゴン気流下（流量100ml/min.）で加熱した。加熱温度は290℃とし、この温度で5時間保持した。加熱とともにパラトルイル酸ニッケルは、はじめに溶融し、その後加熱分解して変性し、徐々に変色して最終的には青緑色になった。得られた試料を精製して粉末を得た。

【0048】この粉末で粉末X線回折を行ったところ、金属ニッケルのコアが確認された。透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒径が約10nmの超微粒子から構成されていた。さらに、また、熱分析により金属成分の比

率を求めたところ、有機基が約30重量%を占めており、元素分析の結果等からパラトルイル酸基であることが確認できた。

【0049】さらに、この超微粒子からなる粉末をケロシンに分散させたところ、透明な状態となった。

【0050】実施例4

金属有機化合物としてオレイン酸銀を用いて超微粒子を調製した。

【0051】まず、公知の方法に従ってオレイン酸銀を調製した。市販のオレイン酸ナトリウムを純水に60℃に加熱溶解した。別に当量の硝酸銀を純水に溶解し、先のオレイン酸ナトリウム水溶液に加えた。析出したオレイン酸銀を吸引汎過器を用い汎別した後、乾燥機を用いて乾燥した。

【0052】このようにして得られたオレイン酸銀100gを秤量し、これを容量500mlのナス型フラスコに投入し、沸点250℃のナフテン系炭化水素溶媒を100ml加え、ヘリウム気流下（流量100ml/min.）で加熱した。加熱温度は250℃とし、この温度で4時間保持した。加熱にともなって白色のオレイン酸銀は、はじめに溶融し、その後加熱分解して変性し、徐々に変色して最終的には紫色の液体になった。得られた試料を限外汎過膜にて精製して粉末を得た。

【0053】この変性した粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒径が約4nmの超微粒子から構成されていた。さらに、粉末X線回折を行ったところ、金属銀のコアが確認された。また、熱分析により金属成分の比率を求めたところ、有機基が約20重量%を占めており、元素分析の結果等からオレイン酸基であることが確認できた。

【0054】さらに、この超微粒子からなる粉末をトルエン及びn-ヘキサンに分散させたところ、いずれの場合にも沈殿は認められず、透明な状態となった。すなわち、可溶化状態となっていることが認められた。

【0055】実施例5

金属有機化合物としてn-デカン酸銀を用いて超微粒子を調製した。

【0056】まず、公知の方法に従ってn-デカン酸銀を調製した。市販のn-デカン酸と水酸化ナトリウムを入れ、60℃に加熱溶解してn-デカン酸ナトリウムを得た。別に当量の硝酸銀を純水に溶解し、先のn-デカン酸ナトリウム水溶液に加えた。析出したn-デカン酸銀を吸引汎過器を用い汎別した後、乾燥機を用いて乾燥した。

【0057】このようにして得られたn-デカン酸銀100gを秤量し、これを容量500mlのナス型フラス

コに投入し、エチレングリコールを加え窒素気流下（流量100ml/min.）でオイルバスを用いて加熱した。加熱温度は150℃とし、この温度で4時間保持した。加熱に伴って白色のn-デカン酸銀は、はじめに溶融し、その後加熱分解して変性し、徐々に変色して最終的には紫色になった。得られた試料を溶媒抽出により精製して粉末を得た。

【0058】さらに、この超微粒子からなる粉末をトルエン及びn-ヘキサンに分散させたところ、いずれの場合にも沈殿は認められず、透明な状態となった。すなわち、可溶化状態となっていることが認められた。

【0059】実施例6

金属有機化合物としてニオブエトキシドを用いて超微粒子を調製した。

【0060】ニオブエトキシドは液状で、市販のものを使用した。このニオブエトキシドを10g秤量し、これを容量100mlのナス型フラスコに投入し、流動パラフィンを加え、アルゴン気流下（流量100ml/min.）で用いて加熱した。加熱温度は150℃とし、この温度で4時間保持した。加熱に伴ってニオブエトキシドは、はじめに加熱分解して変性し、徐々に変色して最終的には灰色になった。得られた試料を溶媒抽出により精製して粉末を得た。この粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒径が約20nmの超微粒子から構成されていた。

【0061】実施例7

金属有機化合物として銅アセチルアセトネートを用いて超微粒子を調製した。

【0062】銅アセチルアセトネートは市販のものを使用した。この銅アセチルアセトネート10gを秤量し、これを容量100mlのナス型フラスコに投入し、キシレンを加え、窒素気流下（流量100ml/min.）で加熱した。加熱温度は150℃とし、この温度で4時間分間保持した。加熱に伴って銅アセチルアセトネートは加熱分解して変性し、徐々に変色して最終的には緑色になった。得られた試料を遠心分離により精製して粉末を得た。この変性した粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒径が約50nmの超微粒子から構成されていた。

【図面の簡単な説明】

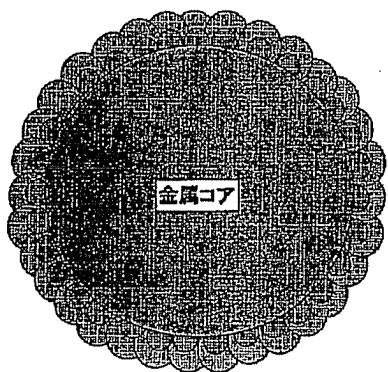
【図1】本発明超微粒子の模式図（イメージ図）である。

【図2】実施例1で得られた超微粒子の粒子構造を示す図である。

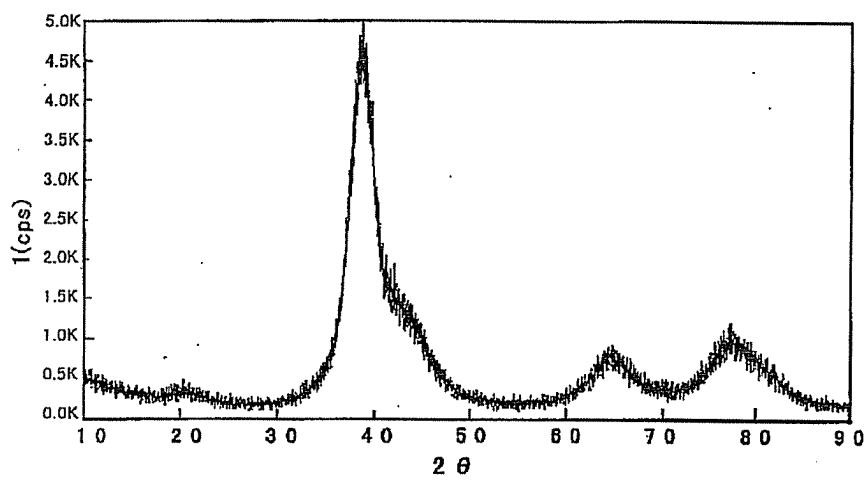
【図3】実施例1で得られた超微粒子のX線回折分析の結果を示す図である。

【図1】

● 金属有機化合物 ● 有機基 ● 金属原子



【図3】



【図2】

図面代用写真

